

**POLYIMIDE SOLUTION EXCELLENT IN STORAGE STABILITY, POLYIMIDE-BASED ADHESIVE SOLUTION AND FILM-LIKE LAMINATED MEMBER OBTAINED USING THE SAME**

**Patent number:** JP2002060620  
**Publication date:** 2002-02-26  
**Inventor:** TSUJI HIROYUKI; KIKUCHI TAKESHI; FURUYA HIROYUKI  
**Applicant:** KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** C08L79/08; B29C41/28; B32B27/34; C08G73/10; C08G73/16; C08K5/00; C09J163/00; C09J179/08  
- **european:**  
**Application number:** JP20000248797 20000818  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP2002060620**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polyimide solution excellent in storage stability useful in the fields such as flexible printed circuit boards, tapes for TAB(tape automated bonding), composite lead frames, laminated materials and the like, where heat resistance and adhesion properties are required, a polyimide-based adhesive solution excellent in heat resistance and adhesion properties, and a film-like laminated member obtained using the same.

**SOLUTION:** The polyimide solution having storage stability excellent enough to be stored for at least one month at room temperature is obtained by controlling imidization ratio to at least 90% in the soluble thermoplastic polyimide resin solution. Likewise, in the polyimide-based adhesive solution obtained by compounding a thermosetting resin and a curing agent, a high adhesive force can be maintained after a long-term storage.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-60620  
(P2002-60620A)

(43)公開日 平成14年2月26日(2002.2.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テーマコード(参考)
C08L 79/08		C08L 79/08	Z 4F100
B29C 41/28		B29C 41/28	4F205
B32B 27/34		B32B 27/34	4J002
C08G 73/10		C08G 73/10	4J040
73/16		73/16	4J043
審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-248797(P2000-248797)

(22)出願日 平成12年8月18日(2000.8.18)

(71)出願人 000000941  
鐘淵化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
(72)発明者 辻 宏之  
滋賀県大津市木の岡町24-7-106  
(72)発明者 菊池 剛  
滋賀県大津市比叡辻1-25-1  
(72)発明者 古谷 浩行  
大阪府高槻市上土室1丁目10-6-412

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 保存安定性に優れたポリイミド溶液、ポリイミド系接着剤溶液およびそれを用いて得られるフィルム状積層部材

(57)【要約】

【課題】 優れた保存安定性を有するポリイミド溶液、ポリイミド系接着剤溶液およびそれから成るフィルム状積層部材の提供を目的とする。

【解決手段】 可溶性熱可塑性ポリイミド樹脂溶液においてイミド化率90%以上にコントロールすることにより、常温保存1ヶ月以上の優れた保存安定性を有するポリイミド溶液が得られる。また熱硬化性樹脂および硬化剤を配合することにより得られるポリイミド系接着剤溶液においても、同様に長期保存後も高い接着力を維持することができる。

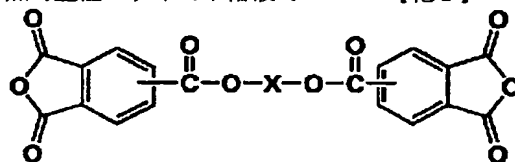
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イミド化率が 90%以上であり、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジオキソラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドから選ばれる少なくとも一種の溶媒に対する、20℃における溶解度が 10%以上である熱可塑性ポリイミドが有機溶剤に溶解した熱可塑性ポリイミド溶液で\*

\*あって、20℃、60%RH環境下で1ヶ月放置後の分子量の低下が30%以下であることを特徴とする熱可塑性ポリイミド溶液。

【請求項 2】 前記熱可塑性ポリイミドが酸二無水物を原料とするポリイミドであって、全酸二無水物の 50モル%以上が一般式 (1)

【化 1】



一般式 (1)

(式中、Xは $-(CH_2)_k-$ 、または芳香環を含む二価の基を示し、kは1以上10以下の整数である。) で表されるエステル酸二無水物であることを特徴とする請求項 1 記載の熱可塑性ポリイミド溶液。

【請求項 3】 熱可塑性ポリイミドが、前記一般式 (1) で表されるエステル酸二無水物と下記一般式 (2)

【化 2】

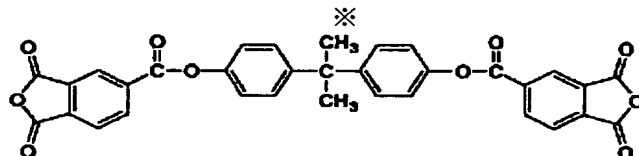


一般式 (2)

※ (式中、Yは同一または異なって、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_m-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=O)O-$ 、または単結合から選ばれる少なくとも一種に結合を示す。mおよびnは1以上5以下の整数である。) で表されるジアミン化合物を原料として得られるポリイミドであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の熱可塑性ポリイミド溶液。

【請求項 4】 熱可塑性ポリイミドが、下記式 (3)

【化 3】



式 (3)

で表されるエステル酸二無水物と、前記一般式 (2) で表されるジアミン化合物を原料として得られるポリイミドであることを特徴とする請求項 3 に記載のポリイミド溶液。

【請求項 5】 請求項 1～4 に記載のポリイミド溶液に熱硬化性樹脂と硬化剤を混合して得られるポリイミド系接着剤溶液。

【請求項 6】 熱硬化性樹脂がエポキシ系樹脂であることを特徴とする請求項 5 記載のポリイミド系接着剤溶液。

【請求項 7】 請求項 5 または 6 記載のポリイミド系接着剤溶液であって、常温で1ヶ月放置後の分子量の低下が30%以下であることを特徴とするポリイミド系接着剤溶液。

【請求項 8】 請求項 5～7 のいずれか一項に記載のポリイミド系接着剤溶液を、支持体上に流延または塗布し、乾燥後の接着剤塗膜を支持体より引き剥がして得られるフィルム状積層部材。

【請求項 9】 請求項 5～7 に記載のポリイミド系接着剤溶液を、ポリイミドフィルムの少なくとも片面に流延

または塗布し、その後乾燥して得られるポリイミド系接着剤層を表面に有するフィルム状積層部材。

【請求項 10】 ポリイミド系接着剤層が5～30μmである請求項 9 に記載のフィルム状積層部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリイミド溶液、ポリイミド系接着剤溶液およびそれを用いて得られるフィルム状積層部材に関する。更に詳しくは、フレキシブル印刷回路基板、TAB (Tape Automated bonding) 用テープ、複合リードフレーム、積層材料等の耐熱性、接着性が要求される分野で有用な、保存安定性の良いポリイミド溶液、耐熱性及び接着性に優れたポリイミド系接着剤およびそれを用いて得られるフィルム状積層部材に関する。

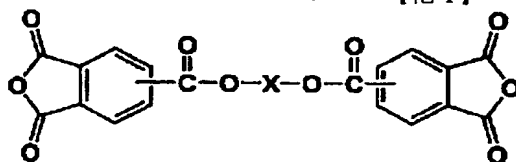
【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の高機能化、高性能化、小型化が進んでおり、それらに伴って用いられる電子部品に対する小型化、軽量化が求められてきている。そのため半導体素子パッケージ方法やそれらを実装する配線

材料または配線部品も、より高密度、高機能かつ高性能なものが求められるようになってきた。特に、半導体パッケージ、COLおよびLOCパッケージ、MCM (Multi Chip Module) 等の高密度実装材料や多層FPC等のプリント配線板材料、さらには航空宇宙材料として好適に用いることのできる、良好な接着性を示す材料が求められている。

【0003】この分野において、フェノール系およびエポキシ系の接着剤に無い柔軟性、アクリル系の接着剤に無い耐熱性を有する接着剤として、ポリイミド系の接着剤が次第に用いられるようになってきている。

【0004】ポリイミドは、種々の有機ポリマーの中でも耐熱性に優れているため、宇宙、航空分野まで幅広く用いられ、接着材料としても用いられている。しかし、耐熱性の高いポリイミド系接着剤は接着するために300℃前後の高温と高圧力を要し、接着力もそれほど高いとはいえない。そこで、有機溶媒可溶な熱可塑性ポリイミドに対してエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を配合し、接着力の向上させた接着剤がでてきている。しかしながら、熱可塑性ポリイミドを製造する際、イミド化が十分でない、ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸が存在するため、保存状態により、時間がたつとポリイミドの分子量低下等を引き起こしたり、接着剤を調合した後、配合する熱硬化性樹脂との反応が生じたりすることにより、接着強度の低下、接着剤の脆化等の特性の悪化を引き起こす恐れがあった。

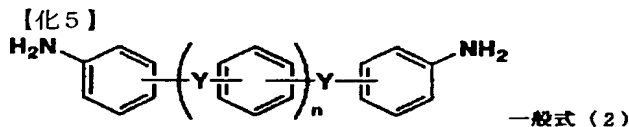


一般式(1)

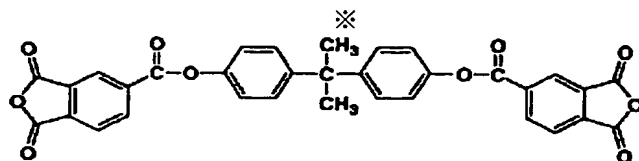
【0008】(式中、Xは $-(CH_2)_k-$ 、または芳香環を含む二価の基を示し、kは1以上10以下の整数である。)で表されるエステル酸二無水物であることを特徴とする1)記載の熱可塑性ポリイミド溶液。

3) 熱可塑性ポリイミドが、前記一般式(1)で表されるエステル酸二無水物と下記一般式(2)

【0009】



一般式(2)



式(3)

【0012】で表されるエステル酸二無水物と、前記一般式(2)で表されるジアミン化合物を原料として得ら

\*【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者らは、上記課題を解決し、保存安定性の良いポリイミド溶液、それを用いたポリイミド系接着剤溶液、およびその接着剤溶液を用いて得られるフィルム状積層部材を提供することを目的とし、鋭意研究を行った結果、本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は以下の構成からなる新規なポリイミド溶液、それを用いたポリイミド系接着剤溶液、およびその接着剤溶液を提供するものであり、これにより上記目的が達成される。

1) イミド化率が90%以上であり、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジオキソラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドから選ばれる少なくとも一種の溶媒に対する、20℃における溶解度が10%以上である熱可塑性ポリイミドが有機溶剤に溶解した熱可塑性ポリイミド溶液であって、20℃、60%RH環境下で1ヶ月放置後の分子量の低下が30%以下であることを特徴とする熱可塑性ポリイミド溶液。

2) 前記熱可塑性ポリイミドが酸二無水物を原料とするポリイミドであって、全酸二無水物の50モル%以上が一般式(1)

【0007】

【化4】

※【0010】(式中、Yは同一または異なって、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_m-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(=O)O-$ 、または単結合から選ばれる少なくとも一種に結合を示す。mおよびnは1以上5以下の整数である。)で表されるジアミン化合物を原料として得られるポリイミドであることを特徴とする1)または2)に記載の熱可塑性ポリイミド溶液。

4) 熱可塑性ポリイミドが、下記式(3)

【0011】

【化6】

れるポリイミドであることを特徴とする3)に記載のポリイミド溶液。

5) 1)～4)に記載のポリイミド溶液に熱硬化性樹脂と硬化剤を混合して得られるポリイミド系接着剤溶液。

6) 熱硬化性樹脂がエポキシ系樹脂であることを特徴とする5)に記載のポリイミド系接着剤溶液。

7) 5)または6)に記載のポリイミド系接着剤溶液であって、常温で1ヶ月放置後の分子量の低下が30%以下であることを特徴とするポリイミド系接着剤溶液。

8) 5)～7)のいずれか一項に記載のポリイミド系接着剤溶液を、支持体上に流延または塗布し、乾燥後の接着剤塗膜を支持体より引き剥がして得られるフィルム状積層部材。

9) 5)～7)に記載のポリイミド系接着剤溶液を、ポリイミドフィルムの少なくとも片面に流延または塗布し、その後乾燥して得られるポリイミド系接着剤層を表面に有するフィルム状積層部材。

10) ポリイミド系接着剤層が5～30μmである

9)に記載のフィルム状積層部材。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】本発明の熱可塑性ポリイミド溶液は、イミド化率が少なくとも90%以上であり、有機溶剤に対する溶解度が %以上である熱可塑性ポリイミドが有機溶剤に溶解した熱可塑性ポリイミド溶液であることが必須であり、常温で1ヶ月放置後の分子量の低下が30%以下である熱可塑性ポリイミド溶液である。この熱可塑性ポリイミド溶液は、ポリアミック酸の残留が少な\*

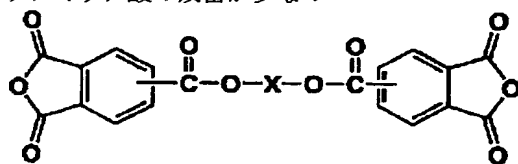
\*く、長期間保存した後も分子量低下や他の配合物との反応が生じないため、例えば、この溶液にエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を配合して得られるポリイミド系接着剤や積層部材を用いた場合に、接着力の低下等の接着剤の特性悪化のない優れた安定性を有する。

【0014】本発明の熱可塑性ポリイミド溶液およびそれより得られるポリイミド系接着剤溶液に用いる溶剤としては、接着剤として用いたときの加工性の面から、テトラヒドロフラン (THF)、1, 4-ジオキサン、ジオキソラン等の環状エーテル系溶媒が好ましく用いられ得る。また、複数の溶媒を混合した混合有機溶媒を用いる場合には、極性有機溶媒と組み合わせた方が好ましいが、環状エーテル系溶媒を30重量%以上、好ましくは50重量%以上含有するほうが望ましい。なお環状エーテル系溶媒と組み合わせる有機極性溶媒としては、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒が挙げられる。

【0015】これらの溶媒に対する溶解性がよいという点から、本発明における熱可塑性ポリイミドは酸二無水物を原料とする熱可塑性ポリイミドであって、全酸二無水物の50モル%以上が一般式(1)

#### 【0016】

#### 【化7】



一般式(1)

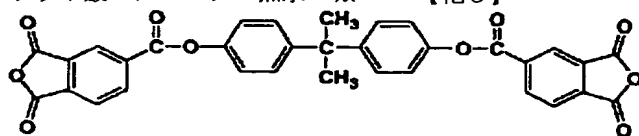
【0017】(式中、Xは $-(CH_2)_k-$ 、または芳香環を含む二価の基を示し、kは1以上10以下の整数である。)で表されるエステル酸二無水物であることが好ましい。

【0018】一般式(1)で表される酸二無水物の好ましい例としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、4, 4'-ビフェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1, 4-ナフタレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物) ※

※物)、1, 2-エチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1, 3-トリメチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1, 4-テトラメチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1, 5-ペンタメチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1, 6-ヘキサメチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)等が挙げられるが、得られるポリイミドの可溶性が良好であり耐熱性とのバランスがよいという点から式(3)

#### 【0019】

#### 【化8】



式(3)

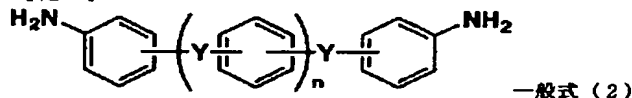
【0020】で表される2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4,

4'-テトラカルボン酸二無水物は特に好ましい。

【0021】また、上記の酸二無水物と反応させるジアミン成分としては下記一般式(2)

【0022】

【化9】



【0023】(式中、Yは同一または異なって、-C(=O)-、-SO<sub>2</sub>-、-O-、-S-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-、-NHCO-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(=O)O-、または単結合から選ばれる少なくとも一種の結合を示す。mおよびnは1以上5以下の整数である。)で表されるジアミン化合物、特にビス(アミノフェノキシフェニル)スルホンや1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンが好ましい。なお、一般式(2)において、複数のYは各繰返し単位間で同一であっても異なっても良く、各ベンゼン環の水素は当業者の考え得る範囲内で種々の置換基で適宜置換され得る。例えば、メチル基、エチル基等の炭化水素基やBr、Cl等のハロゲン基を挙げることができるが、これらの置換基に限定されない。さらに、一般式(2)で表されるジアミン化合物中、メタ位にアミノ基を有するジアミン化合物は、それを用いた熱可塑性ポリイミドの有機溶媒への溶解性が良好なため加工性に優れた接着剤溶液が得られて好ましい。なお、一般式(2)で表されるジアミン化合物は、2種以上を混合して用いても良い。

【0024】本発明のポリイミド系接着剤溶液に溶解する熱可塑性ポリイミドは、その前駆体であるポリアミド酸重合体を脱水閉環して得られる。このポリアミド酸溶液は、前記した酸二無水物と前記したジアミン化合物とが実質的に等モルになるように使用し、有機極性溶媒中で重合して得られる。

【0025】このポリアミド酸は、まず、アルゴン、窒素などの不活性雰囲気中において、ジアミン化合物および酸二無水物を有機極性溶媒中に溶解または拡散させて得られる。

【0026】各成分の添加順序は特に限定されず、酸二無水物を有機極性溶媒中に先に加えておき、ジアミン化合物を添加し、ポリアミド酸重合体の溶液としても良いし、ジアミン化合物の一部を有機極性溶媒中に先に適量加えて、次に酸二無水物を加え、最後に残りのジアミン化合物を加えて、ポリアミド酸重合体の溶液としても良い。この他にも、当業者に公知の様々な重合方法がある。

【0027】ポリアミド酸溶液の生成反応に用いられる有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、

N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン等のピロリドン系溶媒、フェノール、o-, m-またはp-クレゾール、キシノール、ハロゲン化フェノール、カテコール等のフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトン等を挙げることができる。更に必要に応じて、これらの有機極性溶媒とキシレンあるいはトルエン等の芳香族炭化水素とを組み合わせることもできる。

【0028】上記で得られたポリアミド酸重合体を、熱的または化学的方法により、脱水閉環し、熱可塑性ポリイミドを得る。イミド化の方法としては、ポリアミド酸溶液を加熱処理して脱水する熱的方法、脱水剤を用いて脱水する化学的方法のいずれも用いられるが、イミド化率が90%以上であることが必須である。化学的方法による脱水剤としては、例えば、無水酢酸等の脂肪酸無水物、および芳香族酸無水物が挙げられる。また、触媒としては、トリエチルアミン等の脂肪族第3級アミン類、ジメチルアニリン等の芳香族第3級アミン類、ピリジン、イソキノリン等の複素環第3級アミン類等が挙げられる。上記のようにして得られた熱可塑性ポリイミドはそのまま溶液として本発明のポリイミド系接着剤溶液の調製に用いることができる。あるいはポリアミド酸の重合に用いた、溶媒を良く溶かすが、ポリイミドが溶解しにくい貧溶媒中に、ポリイミド溶液を投入して、ポリイミド樹脂を析出させて未反応モノマーを取り除いて精製し、乾燥させ固形のポリイミド樹脂としてから、適宜、本発明の接着剤溶液に用いることもできる。用いる貧溶媒としては、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、メチルセロソルブ、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0029】熱的方法としては、例えば、ポリアミド酸を重合した後に真空オーブンの中に投入し、減圧下で加熱することによってイミド化を行い、固形のポリイミド樹脂として取り出す手法が挙げられる。

【0030】本発明の熱可塑性ポリイミド溶液に配合するエポキシ樹脂は、ポリイミド溶液に溶解するものであれば特に限定はなく、エポコート828(油化シェル社製)等のビスフェノールA型樹脂、YX4000H(油化シェル社製)等のビスフェノール型樹脂180S65(油化シェル社製)等のオルソクレゾールノボラック樹脂、157S70(油化シェル社製)等のビスフェノールAノボラック樹脂、1032H60(油化シェル社製)等のトリスヒドロキシフェニルメタンノボラック樹脂、ESN375等のナフタレンアラキルノボラック樹脂、ESN-375(新日鉄化学社製)等のナフタレンアラキルノボラック樹脂、テトラフェニロールエタン1031S(油化シェル社製)、YGD414S(東都

化成)、トリスヒドロキシフェニルメタンEPPN502H(日本化薬)、特殊ビスフェノールVG3101L(三井化学)、特殊ナフトールNC7000(日本化薬)、TETRAD-X、TETRAD-C(三菱瓦斯化学社製)等のグリシジルアミン型樹脂などが代表例として挙げられる。

【0031】エポキシ樹脂の混合割合は、熱可塑性ポリイミドの樹脂固形分100重量部に対して、1~50重量部、好ましくは5~30重量部が望ましい。少なすぎると接着強度が低く、多すぎると可撓性、耐熱性に劣る傾向にある。

【0032】また、本発明の熱可塑性ポリイミド溶液に配合しうる硬化剤としては、ポリイミド溶液に溶解するものであればよく、一般にエポキシ樹脂用の硬化剤として用いられているものであれば何でも良い。硬化剤は、吸水性、耐熱性、接着性等の向上のために接着剤溶液に加えられ、代表的には酸二無水物系、アミン系、イミダゾール系等のエポキシ用の一般的な硬化剤、促進剤、あるいは種々のカップリング剤が挙げられる。

【0033】以上、本発明のポリイミド系接着剤溶液の各組成についての説明をしたが、接着剤溶液の濃度は溶液重量を分母とする固形分(熱可塑性ポリイミド+エポキシ樹脂+硬化剤)量で5~50重量%、好ましくは10~40重量%、特に好ましくは15~30重量%である。また、溶解の手順等は作業性等を考慮し適宜決めればよい。

【0034】本発明のフィルム状積層部材を得る方法としては、上記のポリイミド接着剤溶液を高分子フィルムや金属製の支持体上に流延または塗布し、乾燥後の接着剤塗膜を支持体より引き剥がして得る方法、或いはポリイミド系接着剤溶液をポリイミドフィルムの少なくとも片面に流延または塗布し、その後乾燥してポリイミド系接着剤層を表面に有するポリイミドフィルムベースのフィルム状積層部材として得る方法が挙げられる。前者の場合に得られるフィルム状積層部材はポリイミド系接着剤の単層フィルムであり、これをポリイミドフィルムとラミネートして後者と同様の構成のフィルム状積層部材にすることも出来るが、いずれにせよポリイミドフィルムベースのフィルム状積層部材表面のポリイミド系接着剤層の厚みとしては5~30 $\mu$ mが適当である。厚みが薄すぎると接着性が低下することがあり、厚みが厚すぎると有機溶媒の乾燥除去が困難になったり発泡が生じたりする。

【0035】上記のようにして得られる本発明にかかるフィルム状積層部材は、TAB用テープ、複合リードフレーム、積層材料等に好適に用いられ得る特性を有する。具体的には、低吸水性を示し、また半田耐熱性に優れ、且つ耐熱性、接着性ともに優れており、接着剤として使用する際に約250℃以下の温度で接着可能である。

【0036】本発明のフィルム状積層部材は、上記フィルム状積層部材に金属箔や別のフィルム、印刷回路基板等を加熱加圧して接着することで得られる。金属箔としては、例えば銅箔・アルミ箔・42合金等が挙げられる。フィルムの種類は特に限定されず、例えばポリイミドフィルムやポリエステルフィルム等が挙げられる。従来のポリイミド系接着剤は、銅箔等の金属やポリイミド等の樹脂フィルムに対して接着性が十分でなく、またエポキシ樹脂との混合は、その難溶性により困難であったが、本発明にかかるフィルム状積層部材は、銅箔等の金属箔やポリイミドフィルムとの接着性が良好であり、さらに低温で接着しうる等、使用に際し加工性に優れる。この場合の接着条件の一例を挙げると、加熱温度150℃~250℃、圧力0.1~10MPaで加熱時間5~20分程度の条件である。

#### 【0037】

【実施例】(実施例1) 容量1000mlのガラス製フラスコにジメチルホルムアミド(以下、DMFという)263gに3,3'-ビス(アミノフェノキシフェニル)スルホン(以下、BAPS-Mという)0.112molを加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物(以下、ESDAという)0.112molを徐々に添加した。氷浴下で30分間攪拌し、粘度が1500poiseに達したところで攪拌をやめ、ポリイミド酸溶液を得た。このポリイミド酸溶液にDMF113g、 $\beta$ -ピコリン26g、無水酢酸45gを加え30分間攪拌した後、さらに100℃下で1時間攪拌し、イミド化させた。その後、高速で攪拌したメタノール中にこの溶液を少しづつ垂らした。メタノール中に析出した糸状のポリイミドをミキサーで粉碎し、メタノールでソックスレー洗浄を行い、110℃で2時間乾燥させ、ポリイミド粉末を得た。このポリイミド粉末のイミド化率は94%であった。また、得られたポリイミドの20℃におけるジオキソランに対する溶解度が10%以上であることを確認した。

【0038】上記で得たポリイミド粉末を20g、エビコート1032H60(油化シェル社製)を5g、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(硬化剤)1.5gを102gのTHFに添加し、攪拌を行って溶解させ、ポリイミド系接着剤溶液を得た(固形分濃度:SC=20%)。

(実施例2) ジアミンとして1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンを用いる以外は実施例1と同様にしてポリイミド粉末を得た。このポリイミド粉末のイミド化率は93%であった。また、得られたポリイミドの20℃におけるジオキソランに対する溶解度が10%以上であることを確認した。得られたポリイミド粉末を用い実施例1と同様にポリイミド系接着剤溶液を得た。

(実施例3) 実施例1と同様にポリアミック酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液300gを、テフロン(登録商標)コートしたバットにとり、真空オーブンで、150℃1時間、180℃1時間、200℃で3時間、5mmHgの圧力で減圧加熱した。得られたポリイミド樹脂のイミド化率は97%であった。得られたポリイミド粉末を用い実施例1と同様にポリイミド系接着剤溶液を得た。

(実施例4) 有機溶媒としてTHFの代わりに1,4-ジオキサンを使用した以外は実施例1と同じ手順でポリイミド系接着剤溶液を得た(固形分濃度:SC=20%)。

(実施例5) 有機溶媒としてTHFの代わりにジオキソランを使用した以外は実施例1と同じ手順でポリイミド系接着剤溶液を得た(固形分濃度:SC=20%)。

(実施例6) 実施例1で得たポリイミド粉末を20g、ナフタレンアラキルノボラック樹脂ESN-375(新日鉄化学社製)を5g、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(硬化剤)1.5gを102gのTHFに添加し、攪拌を行って溶解させ、ポリイミド系接着剤溶液を得た(固形分濃度:SC=20%)。

(実施例7) 実施例1で得たポリイミド粉末を20g、ビスフェノールタイプエポキシ樹脂YX4000H(油化シェル社製)を5g、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(硬化剤)1.5gを102gのTHFに添加し、攪拌を行って溶解させ、ポリイミド系接着剤溶液を得た(固形分濃度:SC=20%)。

(比較例1) 実施例1で得たポリアミック酸溶液300gを、テフロンコートしたバットにとり、真空オーブンで、150℃、1時間、180℃で1時間、5mmHgの圧力で減圧加熱した。得られたポリイミド樹脂のイミド化率は75%であった。得られたポリイミド粉末を用い実施例1と同様にポリイミド系接着剤溶液を得た。

(比較例2) 実施例1で得たポリアミック酸溶液300gを、テフロンコートしたバットにとり、真空オーブンで、150℃1時間、180℃1時間、200℃で1時間、5mmHgの圧力で減圧加熱した。得られたポリイミド樹脂のイミド化率は82%であった。得られたポリイミド粉末を用い実施例1と同様にポリイミド系接着剤溶液を得た。

(比較例3) 酸二無水物成分をベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)にする以外は実施例1と同様にポリイミド粉末を得た。このポリイミド粉末のイミド化率は92%であった。このポリイミド粉末はTHF、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソランに溶解しなかった。

(比較例4) 酸二無水物成分をピロメリット酸二無水物(PMDA)、ジアミン成分をジアミノジフェニルエーテル(ODA)にする以外は実施例1と同様にポリイミド粉末を得た。このポリイミド粉末のイミド化率は9

4%であった。このポリイミド粉末はTHF、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソランに溶解しなかった。

【0039】(フィルム状積層部材の作製) 各例で得たポリイミド系接着剤溶液を25μm厚のポリイミドフィルム(アピカル25AH、鐘淵化学工業社製)上に流延し、100℃で10分間乾燥後、180℃で10分間乾燥し、厚み30μmのフィルム状積層部材を得た。

【0040】なお、溶解しなかった比較例2、比較例3に対応するフィルム状積層部材は作成しなかった。

10 (ポリイミドのイミド化率の評価) イミド化率は、赤外線吸光分析法を用いて、式1から算出される。

$(A/B) \times 100 / (C/D) \dots \text{式1}$

式1中、A、B、C、Dは以下のものを表す。

A:対象物の1780cm<sup>-1</sup>の吸収ピーク高さ

B:対象物の1500cm<sup>-1</sup>の吸収ピーク高さ

C:化学イミド化ポリイミドの1780cm<sup>-1</sup>の吸収ピーク高さ

D:化学イミド化ポリイミドの1500cm<sup>-1</sup>の吸収ピーク高さ

20 ※化学イミド化ポリイミド;対象とする熱可塑ポリイミドを化学キュア法にて120℃、150℃、200℃、300℃、350℃で各3分イミド化反応させたポリイミド(この状態をイミド化率100%とする)。

(ポリイミド溶液の保存安定性評価) ポリイミド樹脂をTHFに固形分濃度20%で溶解させた後、20℃、60%RH環境下で1ヶ月放置したときの分子量変化を評価した。

#### ●分子量評価

GPC条件:

30 カラム:SHODEX KF-G

移動相:THF

カラム温度:40℃

流量:1.0ml/min.

検出器:RI

(ポリイミド系接着剤溶液の保存安定性評価) ポリイミド系接着剤を調合した後、1ヶ月放置した後、これを用い銅張フレキシブル積層板を作製した。得られた銅張りフレキシブル積層板の引き剥し強度を、JIS C6481に従って測定し、放置前後の接着強度の変化をオートグラフS-110-C(島津製作所(株)製)にて評価した。但し導体幅は3mmで測定した。

【0041】(フィルム状積層部材の特性評価)

●引剥強度測定 以下の手順で積層部材と銅箔を接着したときの引剥強度の測定を行った。

【0042】フィルム状積層部材と18μmの電解銅箔を、温度200℃、圧力3MPaで20分間加熱加圧し、銅張フレキシブル積層板を得た。得られた銅張りフレキシブル積層板の引き剥し強度を、JIS C6481に従って測定した。但し導体幅は3mmで測定した。

50 【0043】実施例および比較例のフィルム状積層部材



の特性評価結果を表1に示す。

\*【表1】

【0044】

\*

	イミド化率(%)	ポリイミド溶液分子量 Mn: 数平均分子量			接着強度 (N/cm)	
		放置前	常温1ヶ月 放置後	分子量 低下(%)	放置前	常温1ヶ月 放置後
実施例1	94	25000	24000	4	12	12
実施例2	93	30000	28000	6	13	13
実施例3	97	35000	35000	0	12	12
実施例4	94	25000	24000	4	12	12
実施例5	94	25000	24000	4	12	12
実施例6	94	25000	24000	4	10	10
実施例7	94	25000	24000	4	14	14
比較例1	75	25000	9000	64	12	3
比較例2	82	25000	15000	40	12	5
比較例3	92	不溶	不溶	-	-	-
比較例4	94	不溶	不溶	-	-	-

【0045】

【発明の効果】本発明のポリイミド溶液は保存安定性に優れ、常温放置下においても、分子量低下を生じない。

また、このポリイミド溶液を用いたポリイミド系接着剤溶液も長期保存後でも優れた接着力を発現する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターミナル (参考)

C 0 8 K 5/00

C 0 8 K 5/00

C 0 9 J 163/00

C 0 9 J 163/00

179/08

179/08

// B 2 9 K 79:00

B 2 9 K 79:00

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

Z

Fターム(参考) 4F100 AK49B AK53B AL05B AT00A  
 BA02 CA02B CA02H CB03B  
 GB41 JB16B JJ03 JK13B  
 JL11 JL12B  
 4F205 AA39 AA40K AG01 GA07  
 GB02 GE24 GF24 GN29  
 4J002 CM041 EL066 EL106 EP016  
 FD206 GJ01 HA03  
 4J040 EC002 EH031 KA16 KA23  
 LA01 LA06 LA08 NA19  
 4J043 PA02 PA04 PA19 QB15 QB26  
 RA35 SA06 SB01 SB02 TA22  
 TA32 TB01 TB02 UA132  
 UA141 UA151 UA152 UA262  
 UB011 UB012 UB021 UB022  
 UB061 UB121 UB151 UB161  
 UB162 UB221 UB281 UB301  
 UB402 VA031 VA032 VA061  
 VA062 VA101 VA102 XA16  
 XA17 XA19 YA06 YA08